

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04249870  
PUBLICATION DATE : 04-09-92

APPLICATION DATE : 28-12-90  
APPLICATION NUMBER : 02416913

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : SUGANO NAOYUKI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To improve long-term conservation stability by using a particular mixed liquid as a nonaqueous solvent.

CONSTITUTION: A mixed liquid in which toluene of 15-25vol.% is mixed in propylene carbonate and ethylene carbonate whose volumetric ratios are from 75/25 to 35/65, respectively, is used as a nonaqueous solvent. It is thereby possible to prevent deterioration and deterioration of nonaqueous electrolyte and gas generation in a cell even during the use and storage of the cell so that a decrease in discharge capacity, an increase in the internal resistance of the cell and a drop of life performance of a charge and discharge cycle can be suppressed. Moreover, it is possible to stabilize a nonaqueous electrolyte even if the cell is used and stored at a comparatively high temperature and to increase a long term storage stability so that a nonaqueous electrolyte secondary cell of a high energy density can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Patent Number: JP4249870  
Publication date: 1992-09-04  
Inventor(s): SUGANO NAOYUKI  
Applicant(s): SONY CORP  
Requested Patent: ☐ JP4249870  
Application: JP19900416913  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents:

**RECEIVED**  
**DEC 04 2003**  
**TC 1700**

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To improve long-term conservation stability by using a particular mixed liquid as a nonaqueous solvent.

**CONSTITUTION:** A mixed liquid in which toluene of 15-25vol.% is mixed in propylene carbonate and ethylene carbonate whose volumetric ratios are from 75/25 to 35/65, respectively, is used as a nonaqueous solvent. It is thereby possible to prevent deterioration and deterioration of nonaqueous electrolyte and gas generation in a cell even during the use and storage of the cell so that a decrease in discharge capacity, an increase in the internal resistance of the cell and a drop of life performance of a charge and discharge cycle can be suppressed. Moreover, it is possible to stabilize a nonaqueous electrolyte even if the cell is used and stored at a comparatively high temperature and to increase a long term storage stability so that a nonaqueous electrolyte secondary cell of a high energy density can be obtained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-249870

(43) 公開日 平成4年(1992)9月4日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8939-4K

Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平2-416913

(22) 出願日 平成2年(1990)12月28日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 菅野 直之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山

工場内

(74) 代理人 弁理士 土屋 勝

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】本発明は、電解質と非水溶媒とから成る非水電解液を用いた非水電解液二次電池において、前記非水溶媒が、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネート〔容積比(前者/後者):75/25~35/65〕にトルエンを15~25容積%混合した混合液である。

【効果】この電解液を用いることにより、電池内部でのガス発生や非水電解液の分解・劣化を防止して非水電解液二次電池の長期保存安定性を得ることができるようにしたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得る負極と、リチウムを脱ドーブしかつドーブし得る正極と、電解質と非水溶媒とから成る非水電解液とを夫々具備する非水電解液二次電池において、前記非水溶媒が、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネート（容積比（前者／後者）：75／25～35／65）にトルエンを15～25容積％混合した混合液であることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得る負極とリチウムを脱ドーブしかつドーブし得る正極と非水電解液とを具備する非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムを負極活物質として用い、非水溶媒を電解液に用いた電池は、自己放電が少なく保存性に優れており、長期間使用される種々のメモリーバックアップ用等に広く利用されている。

【0003】しかし、上述の電池は一回しか使用できない一次電池であるため、長期間経済的に繰返し使用可能な非水電解液二次電池の実用化に対する要望が強い。

【0004】このような二次電池としては、負極に金属リチウム又はリチウム合金を用い、正極に $MnO_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $LiCoO_2$ 等を用いた非水電解液二次電池が提案されている。

【0005】また、負極に炭素質材料を用い、正極にリチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物等のリチウム化合物を用いた非水電解液二次電池も提案されている。

【0006】上述の非水電解液二次電池のいずれも負極及び正極においてリチウムのドーブ及び脱ドーブが可能なるものであり、また、電池電圧が高くかつ高エネルギー密度が得られるものである。特に、負極に炭素質材料を用いた後者の非水電解液二次電池は、サイクル性能も優れているため、実用化への期待が大きい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のような非水電解液二次電池は、その電池電圧が高く、例えば負極に炭素\*

\*質材料を用いるとともに正極にリチウム・コバルト複合酸化物を用いた場合の電池電圧は4V以上となる。

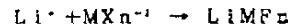
【0008】上述のような高電圧で非水電解液二次電池が保存されると、電池内部でのガス発生あるいは非水電解液の分解・劣化が生じてしまい易い。このようなガス発生や分解・劣化は電池が高温で保存されると一層顕著となる。このような原因としては次のことが考えられる。

【0009】即ち、非水電解液において電解質として $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 等を用いることができ、非水溶媒として環状エステル類、エステル類、鎖状エーテル類又は環状エーテル類に属する溶媒を用いることができる。

【0010】上記電解質のうち、例えば $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 及び $LiBF_4$ は下記の式1のような合成反応によって得られる。

## 【0011】

## 【化1】



（式中、MはAs、P、B、nは4又は6である）

【0012】上述のような電解質を非水溶媒に溶解させた非水電解液では、高温で貯蔵した場合、特に熱的安定性に問題がある。これは、電池が高温かつ高電圧の状態にあると、電解質の一部が不安定となり、下記の式2のような解離反応が起こり、電解液の分解反応が起こるからである。

## 【0013】

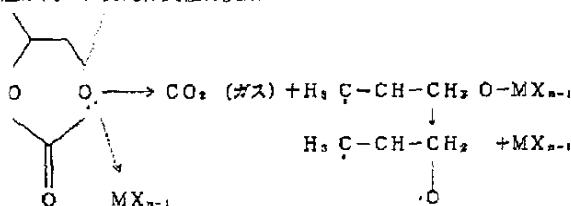
## 【化2】



【0014】式2において生成した $MX_{n-1}$ は、ルイス酸として作用して溶媒に対して触媒として働くことによって、溶媒の分解もしくは重合を進行させるものと考えられる。このときの分解反応は、非水溶媒として環状エステル類を用いた場合は下記の式3のように、エステル類、鎖状エーテル類、環状エーテル類を用いた場合は下記の式4のように夫々表される。

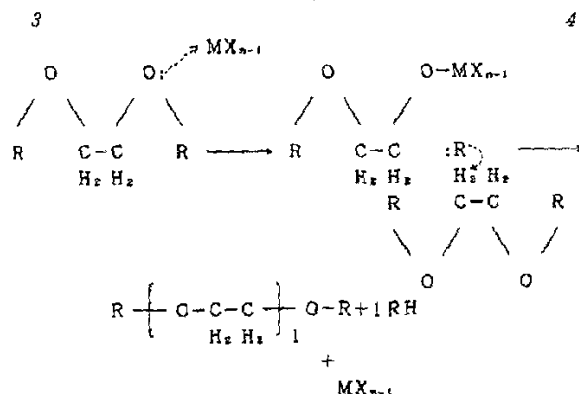
## 【0015】

## 【化3】



## 【化4】

## 【0016】



【0017】非水電解液二次電池において上述のように電池内部におけるガス発生あるいは非水電解液の分解・劣化が生じると、電池内部抵抗の上昇、放電容量の低下及び充放電サイクル寿命性能の低下といった望ましくない問題が起き易い。

【0018】本発明の目的は、電池内部でのガス発生及び電解液の分解・劣化を防止でき長期保存安定性を備えた非水電解液二次電池を提供することである。

[0019]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得る負極と、リチウムを脱ドーブしかつドーブし得る正極と、電解質と非水溶媒とから成る非水电解液とを夫々具備する非水电解液二次電池において、前記非水溶媒が、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネート（容積比（前者／後者）：75／25～35／65）にトルエンを15～25容積％混合した混合液であることを特徴とする。

【0020】上記非水溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びトルエンを所定容量混合して製造されるものである。すなわち、15～25容量%のトルエンに対し、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの混合液を75～85容量%であり、この混合液の配合割合は容積比で75/25～35/65である。ここで、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの配合比率が75/25～35/65の範囲を外れると、非水溶媒の活性物質に対する影響が大きくなるためである。一方、非水溶媒の混合成分であるトルエンの配合割合が15～25容量%を外れると、活性物質に対する電解液の影響が大きくなり望ましくない。

【0021】なお、非水溶媒としてプロピレンカーボネート及びトルエンのみからなる混合液を用いても、本発明のような高い電圧で長期間保存した場合の放電容量の低下あるいは内部抵抗の上昇を少なくすることができない。

【0022】また、エチレンカーボネートは融点が39℃と高いことから、多量に混合し過ぎると低温での放電

時に容積が著しく低下することがあるため、使用に際し特段の配慮が望まれる。

【0023】上記電解質については特に限定されないが、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 等を用いることができる。

【0024】上記負極及び上記正極は、リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得るものであれば特に限定されないが、負極に炭素質材料を用いるとともに正極にリチウム・コバルト複合酸化物又はリチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物等のリチウム化合物を用いることが好ましい。

[0025]

【実施例】以下、本発明を円筒型非水電解液二次電池に適用した実施例について図面を参照しながら説明する。

【0026】試験電池の作成

【0027】第1図に示すように円筒型の非水電解液二次電池を次のようにして作製した。

【0028】負極1は次のようにして作製した。

【0029】出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10〜20重量%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中で1000℃にて焼成することによって、ガラス状炭素に近い性質をもった炭素材料を得た。

【0030】この炭素材料について、X線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76 Åであった。

【0031】以上の炭素材料を粉碎し、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の炭素材料粉末を得て、この粉末状の炭素材料を負極活物質担持体とした。

【0032】このような炭素材料90重量部に結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合し、負極合剤を調製した。この負極合剤を、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。

【0033】負極集電体9として厚さ10 $\mu$ mの帯状の

銅箔を用い、この集電体9の両面に負極合剤スラリーを塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形して帯状の負極1を作製した。この場合、負極集電体9にニッケル製の負極リード11を溶接している。

【0034】正極2は次のようにして作製した。

【0035】炭酸リチウムと炭酸コバルトとを原子比1:1で混合し、900℃の空气中で5時間焼成することによって $\text{LiCoO}_2$ を得て、この $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とした。

【0036】このような $\text{LiCoO}_2$  91重量部に導電剤としてのグラファイト6重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン3重量部をそれぞれ混合し、正極合剤とした。この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。

【0037】正極集電体10として厚さ20 $\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用い、この集電体10の両面に均一に正極合剤スラリーを塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形して帯状の正極2を作製した。この場合、正極集電体10にアルミニウム製の正極リード12を溶接している。

【0038】上述のような帯状の負極1、帯状の正極2及び厚さが25 $\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルム\*

\*より成るセパレータ3を用いて、負極、セパレータ、正極、セパレータの順で積層し、この積層体を渦巻状に多数回巻回し、渦巻式電極を作製した。

【0039】このように作製した渦巻式電極を図1に示すように、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5内に収納した。

【0040】上記渦巻式電極の上下両面には絶縁板4を配設し、負極集電体9から導出した負極リード11を電池缶5の底面に溶接するとともに、正極集電体10から導出した正極リード12を電池蓋7に溶接した。

【0041】実施例1～5及び比較例1～6

【0042】この電池缶5の中に、表1に示した割合で $\text{LiPF}_6$ 、ポリプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびトルエンの混合溶液を電解液として注入した。ついで、封口ガasket6を介して電池缶5と電池蓋7をかしめて封口した。

【0043】このようにして、直径が20mm、高さが50mmの円筒型の非水電解液二次電池を全部で11個作製した。

20 【0044】

【表1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 5	比較例 6
プロピレン カーボネート (PC)	80 容積%	60 容積%	50 容積%	40 容積%	30 容積%	20 容積%	0 容積%	30 容積%	35 容積%	42.5 容積%	45 容積%
エチレン カーボネート (EC)	0 容積%	20 容積%	30 容積%	40 容積%	50 容積%	60 容積%	80 容積%	30 容積%	35 容積%	42.5 容積%	45 容積%
トルエン	20 容積%	20 容積%	20 容積%	20 容積%	20 容積%	20 容積%	20 容積%	40 容積%	30 容積%	15 容積%	10 容積%
$\text{LiPF}_6$	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g	1 g/g

【0045】この作製した実施例1～5及び比較例1～6の電池について、1Aの電流で4.1Vまで2.5時間充電し、ひき続き6 $\Omega$ の抵抗で2.5Vの終止電圧まで放電させるサイクルを10回くり返し、11回目の充電後に取り出し、60℃のオープンに10日間保存して放置した。

【0046】次に、室温下、6 $\Omega$ の抵抗で2.5Vまで放電させて容量を測定し、上述の充放電の条件で3回くり返し充放電を実施した。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 5	比較例 6
60℃保存前 の放電容量	840 mAh	840 mAh	945 mAh	948 mAh	945 mAh	920 mAh	905 mAh	953 mAh	950 mAh	935 mAh	907 mAh
60℃保存後 の放電容量	663 mAh	714 mAh	729 mAh	745 mAh	721 mAh	650 mAh	616 mAh	582 mAh	677 mAh	730 mAh	629 mAh
保持率 (%)	78.5	78.0	77.1	78.5	76.3	70.7	68.1	61.1	71.3	78.1	69.3

【0048】これらの結果を図に表わすと、図2及び図3の通りである。

【0049】表2、図2及び図3から明らかな通り、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの容積比率は75/25～35/65が良く、またトルエンの混合量としては15～25容積%が良いことが確認された。

#### 【0050】比較例7

【0051】電解液として、1PF、1モル/l溶解したプロピレンカーボネートと1，2-ジメトキシエタンの等容積混合溶液を用い、実施例1～5と同様の電池を作製した。

【0052】この電池を実施例と同じ条件で試験を行った。その結果は、60℃保存前990mAhの容量に対して、60℃保存後638mAhの容量であった。容量保持率として64.4%であった。

【0053】本実施例は円筒型の非水電解液二次電池であったが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばコイン型等の非水電解液二次電池であっても良い。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二次電池の使用及び保存中において、非水電解液の分解・劣化及び電池内でのガス発生を防止できるから、放電容量の低下、電池内部抵抗の上昇及び充放電サイクル寿命性能の低下を抑制することができる。しかも、電池を比較的高

温で使用及び保存しても非水電解液は安定である。

【0055】従って、長期保存安定性に優れかつ高エネルギー密度の非水電解液二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

図1～図3は本発明を適用した実施例を説明するためのものであって、

【図1】円筒型非水電解液二次電池の縦断面図。

【図2】実施例及び比較例におけるトルエンが20容積%とした場合の電池の容量保持率を示す図。

【図3】実施例及び比較例にPC：ECが1：1とした場合の電池の容量保持率を示す図。

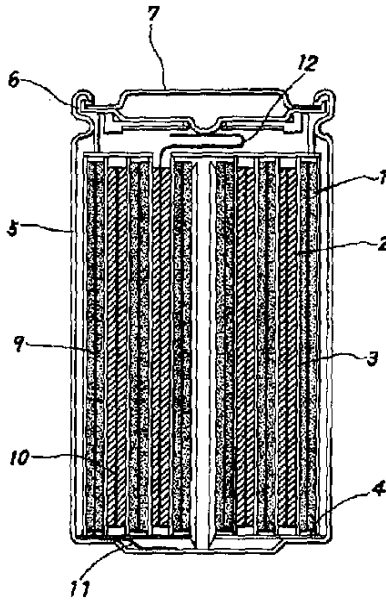
#### 【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレーター
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガスケット
- 7 電池蓋
- 9 負極集電体
- 10 正極集電体
- 11 負極リード
- 12 正極リード

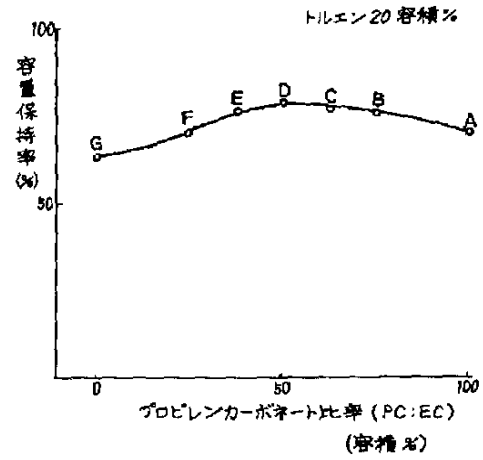
(6)

特開平4-249870

【図1】



【図2】



【図3】

